

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-279027

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

C08L 21/00
B60R 13/06
C08J 3/24
C08K 3/10
C08L 23/00
C08L 23/08
C08L 83/05
C08L 83/07
H01B 3/28
H01B 9/00

(21)Application number : 2000-097859

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : SHIRATA TAKASHI
KIKUCHI YOSHIHARU
ARINO TAKAMASA
KAWASAKI MASAOKI

(54) CROSSLINKABLE RUBBER COMPOSITION AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crosslinkable rubber composition having a high crosslinking rate, excellent in productivity of a crosslinked rubber molded product, capable of performing hot-air crosslinking with hot air vulcanization tank(HAV), ultrahigh frequency(UHF), etc., and excellent in characteristics such as scorch resistance, compression set properties, strength characteristics and heat, weather and abrasion resistances.

SOLUTION: This crosslinkable rubber composition is crosslinkable with hot air and is capable of providing a crosslinked rubber sheet obtained by molding the composition into a sheetlike form and then crosslinking the molded sheet with the hot air without damaging the surface at all by pencil hardness tests with a pencil of HB hardness and having $\leq 70\%$ compression set after heat treatment at 150°C for 22 h, ≤ 1 dN.m scorch index and ≥ 2.5 dN.m crosslinking torque. The composition comprises an ethylene- α -olefin nonconjugated polyene random copolymer rubber, a cyclic polysiloxane compound having at least 2 SiH groups in one molecule, a catalyst and, as necessary, an alkenyl group-containing organopolysiloxane, a polyolefin resin and a reactional inhibitor. The cross-linked rubber molded product (including a foam) composed of the composition is used in applications such as an automotive weather strip.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-279027

(P2001-279027A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート*(参考)
- C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	3 D 0 2 4
B 6 0 R 13/06		B 6 0 R 13/06	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	C E Q	C 0 8 J 3/24	C E Q Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/10		C 0 8 K 3/10	5 G 3 0 5
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	

審査請求 未請求 請求項の数60 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-97859(P2000-97859)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 白 田 孝

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 菊 地 義 治

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋可能なゴム組成物およびその用途

(57) 【要約】

【解決手段】本発明の架橋可能なゴム組成物は、熱風で架橋可能で、該組成物をシート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪みが70%以下であり、スコーチ指数が1dN・m以下であり、架橋トルクが2.5dN・m以上である。該組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物、触媒および必要に応じてアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、ポリオレフィン樹脂、反応抑制剤を含有してなる。本発明の自動車用ウェザーストリップ等の用途は、上記組成物からなる架橋ゴム成形体（発泡体も含む）である。

【効果】上記組成物は、架橋速度が速く架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHF等の熱空気架橋が可能であり、しかも耐スコーチ性、圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性等の特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱風で架橋可能なゴム組成物であり、
該ゴム組成物をシート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪み(CS)が70%以下であり、スコーチ指数が1dN・m以下であり、架橋トルク(M_e)が2.5dN・m以上であることを特徴とする架橋可能なゴム組成物。

【請求項2】前記ゴム組成物が、
エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、
SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物(B)と、
触媒(C)とを含有してなることを特徴とする請求項1に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項3】前記ゴム組成物が、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物(B)および触媒(C)の他に、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)を含有してなることを特徴とする請求項2に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項4】前記ゴム組成物が、
エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、
SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物(B)と、
触媒(C)と、
ポリオレフィン樹脂(E)と、を含有してなるゴム組成物であり、
該ゴム組成物は、
エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E)を溶解状態でマイクロ分散させたブレンド物であり、
ポリオレフィン樹脂(E)の平均分散粒子径が2μm以下であり、
かつ、ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比[(E)/(A)]が5/95~50/50であることを特徴とする請求項1に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項5】前記ゴム組成物が、
エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、
SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物(B)と、
触媒(C)と、
アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)と、
ポリオレフィン樹脂(E)とを含有してなるゴム組成物

であり、

該ゴム組成物は、

エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E)を溶解状態でマイクロ分散させたブレンド物であり、

ポリオレフィン樹脂(E)の平均分散粒子径が2μm以下であり、かつ、

ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比[(E)/(A)]が5/95~50/50であることを特徴とする請求項1に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項6】前記ゴム組成物が、

エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、

SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物(B)と、

触媒(C)と、

アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)と、

20 ポリオレフィン樹脂(E)と、

反応抑制剤(F)とを含有してなるゴム組成物であり、
該ゴム組成物は、

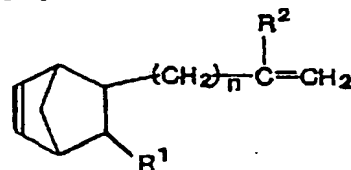
エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E)を溶解状態でマイクロ分散させたブレンド物であり、

ポリオレフィン樹脂(E)の平均分散粒子径が2μm以下であり、かつ、

ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比[(E)/(A)]が5/95~50/50であることを特徴とする請求項1に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項7】前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、非共役ポリエンである下記一般式[I]または[II]で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A-2)であることを特徴とする請求項2~6のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物；

【化1】



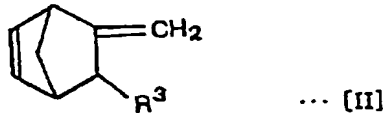
… [I]

【式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]、

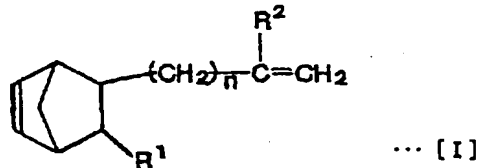
〔化2〕



〔式中、R¹ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である〕。

〔請求項8〕前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、非共役ポリエンである下記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物(a)から導かれる構成単位と、下記一般式〔III〕で表わされる非共役ポリエン(b)から導かれる構成単位を有するエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A-3)であることを特徴とする請求項2～7のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物；

〔化3〕

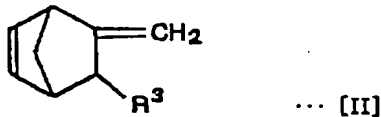


〔式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

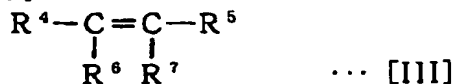
R² は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]、

〔化4〕



〔式中、R¹ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である〕、

〔化5〕



〔式中、R⁴ は、炭素原子数1～10のアルキル基であり、R⁵、R⁶ およびR⁷ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である〕。

〔請求項9〕前記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、(i)エチレンと炭素原子数3～20のα-オレフィンとのモル比(エチレン/α-オレフィン)が40/60～95/5の範

囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5～50の範囲にあり、(iii)135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.3～10dl/gの範囲にあることを特徴とする請求項2～8のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項10〕前記触媒(C)が白金系触媒であることを特徴とする請求項2～6に記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項11〕自動車用ウェザーストリップの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項12〕前記自動車用ウェザーストリップが、ドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレータウェザーストリップ、スライディングルーフパネルウェザーストリップ、フロントウインドウェザーストリップ、リヤウインドウェザーストリップ、クォーターウインドウェザーストリップ、ロックピラーウェザーストリップ、ドアガラスアウナーウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ、ダムウインドシールド、グラスランチャネル、ドアミラー用ブラケット、シールヘッドランプまたはシールカウルトップであることを特徴とする請求項11に記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項13〕自動車用ホース、送水用ホースまたはガス用ホースの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項14〕前記自動車用ホースが、ブレーキホース、ラジエーターホース、ヒーターホースまたはエアークリーナーホースであることを特徴とする請求項13に記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項15〕自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴムまたは建築用免震ゴムの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項16〕前記自動車用防振ゴムが、エンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンパーブリー、チェーンダンパー、キャブレターマウント、トーションダンパー、ストラットマウント、ラバーブッシュ、バンパゴム、ヘルパーゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気ばね、ボディマウント、バンパガード、マフラーサポート、ゴムカップリング、センターベアリングサポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペンションブッシュ、すべりブッシュ、クッションストラットバー、ストッパ、ハンドルダンパー、ラジエーターサポーターまたはマフラーハンガーであることを特徴とする請求項15に記載の架橋可能なゴム組成物。

〔請求項17〕前記鉄道用防振ゴムが、スラブマット、

バラスマットまたは軌道マットであることを特徴とする請求項15に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項18】前記産業機械用防振ゴムが、エキスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、またはマウントであることを特徴とする請求項15に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項19】伝動ベルトまたは搬送用ベルトの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項20】前記伝動ベルトが、Vベルト、平ベルトまたは歯付きベルトであることを特徴とする請求項19に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項21】前記搬送用ベルトが、軽搬送用ベルト、円筒形ベルト、ラフトップベルト、フランジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルトまたはVガイド付き搬送用ベルトであることを特徴とする請求項19に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項22】自動車用カップ・シール材または産業機械用シール材の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項23】前記自動車用カップ・シール材が、マスタシリンダーピストンカップ、ホイールシリンダーピストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピンブーツ、ダストカバー、ピストンシール、パッキン、Oリングまたはダイヤフラムであることを特徴とする請求項22に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項24】前記産業機械用シール材が、コンデンサーパッキン、Oリングまたはパッキンであることを特徴とする請求項22に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項25】自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項26】前記自動車用ウェザーストリップスポンジが、ドアウェザーストリップスポンジ、ボンネットウェザーストリップスポンジ、トランクルームウェザーストリップスポンジ、サンルーフウェザーストリップスポンジ、ベンチレーターウェザーストリップスポンジまたはコーナースポンジであることを特徴とする請求項25に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項27】前記建築用シールスポンジが、ガスケット、エアータイト、目地材または戸当たり部のシールスポンジであることを特徴とする請求項25に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項28】前記他の発泡体が、ホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジまたはインシュレーションパイプであることを特徴とする請求項25に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項29】被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部

品および半導電ゴム部品の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項30】OA機器用ロールまたは工業用ロールの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項31】前記OA機器用ロールが、帯電ロール、転写ロール、現像ロールまたは給紙ロールであることを特徴とする請求項30に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項32】前記工業用ロールが、製鉄用ロール、製紙用ロールまたは印刷用電線ロールであることを特徴とする請求項30に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項33】土木建築用止水シートの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項34】家庭用ゴム製品の製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項35】前記家庭用ゴム製品が、雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックス製品またはゴルフボールであることを特徴とする請求項34に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項36】常温での架橋が可能であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項37】反応射出成形(RIM)用に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項38】室温架橋ゴム(RTV)用に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項39】前記室温架橋ゴム(RTV)用のゴム組成物が、建築用シーラントまたは接着剤として用いられることを特徴とする請求項38に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項40】熱可塑性エラストマーの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項41】エンジニアリングプラスチックの改質に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項42】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする自動車用ウェザーストリップ。

【請求項43】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするホース。

【請求項44】前記ホースが、自動車用ホース、送水用ホースまたはガス用ホースであることを特徴とする請求項43に記載のホース。

【請求項45】請求項1～10のいずれかに記載の架橋

可能なゴム組成物からなることを特徴とする防振ゴム。

【請求項46】前記防振ゴムが、自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴムまたは建築用免震ゴムであることを特徴とする請求項45に記載の防振ゴム。

【請求項47】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするベルト。

【請求項48】前記ベルトが、伝動ベルトまたは搬送用ベルトであることを特徴とする請求項47に記載のベルト。

【請求項49】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするシール材。

【請求項50】前記シール材が、自動車用カップ・シール材または産業機械用シール材であることを特徴とする請求項49に記載のシール材。

【請求項51】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする発泡体。

【請求項52】前記発泡体が、自動車用ウェザーストリップスポンジまたは建築用シールスポンジであることを特徴とする請求項51に記載の発泡体。

【請求項53】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなる被覆材で被覆されていることを特徴とする被覆電線。

【請求項54】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする電線ジョイント。

【請求項55】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする電気絶縁部品。

【請求項56】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする半導電ゴム部品。

【請求項57】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするOA機器用ロール。

【請求項58】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする工業用ロール。

【請求項59】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする土木建築用止水シート。

【請求項60】請求項1～10のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする家庭用ゴム製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、架橋（加硫）可能なゴム組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、架橋速度が速く生産性に優れ、HAV（ホットエア加硫槽）、UHF（極超短波電磁波）などの熱空気架橋が可

能であり、しかも、耐スコーチ性、圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、耐摩耗性などの特性に優れる、架橋可能なゴム組成物およびその用途に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】EPDMなどのエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、一般に、耐候性、耐熱性、耐オゾン性に優れており、自動車用工業部品、工業用ゴム製品、電気絶縁材、土木建築用材、ゴム引き布などに用いられている。

10 【0003】従来のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、シリコンゴムなどに比べて圧縮永久歪み性が劣るという欠点がある。この欠点を解決する方法としてイオウ加硫からパーオキサイド架橋にするとの方法は効果的であるが、この方法では、HAV（ホットエア加硫槽）、UHF（極超短波電磁波）などの熱空気架橋をする場合、ゴム表面が架橋しない、あるいは崩壊（デグラデーション）を起こし耐傷付き性が著しく劣るという欠点がある。この原因は、パーオキサイドが架橋に関与せずゴム表面が酸素と触れることで崩壊が進むためであり、酸素を遮断するスチール架橋、被鉛架橋などで架橋させればゴム表面の耐傷付き性は改良されるものの、生産コストの面で不利となる。

【0004】また特開平4-154855号公報には、HAVで熱空気架橋可能なEPDM/SiH/Pt系化合物からなるオレフィン系ゴム組成物が開示されているが、このゴム組成物の耐傷付き性、圧縮永久歪み性は十分に満足するものではなかった。

【0005】また、本願発明者らは、特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）に付加反応タイプのシリコンゴムに用いられる鎖状メチル水素ポリシロキサン（B）と塩化白金酸触媒（C）とからなるゴム組成物は、生産コストに優れる熱空気架橋（HAV、UHFなど）で架橋することができ、さらに耐傷付き性、圧縮永久歪み性に優れるゴム組成物を発見したが、耐スコーチ性に劣る欠点がある。

【0006】したがって、生産コストに優れる熱空気架橋（HAV、UHFなど）で架橋することができ、さらに耐傷付き性、圧縮永久歪み性に優れ、しかも耐スコーチ性に優れるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物の出現が望まれている。

【0007】そこで、本願発明者らは、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物について鋭意研究し、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物（B）、触媒（C）、および必要に応じてアルケニル基含有オルガノポリシロキサン（D）、ポリオレフィン樹脂（E）、反応抑制剤（F）からなるゴム組成物は、生産コストに優れる熱空気架橋（HAV、UHFなど）

で架橋でき、しかも耐スコーチ性、耐傷付き性、圧縮永久歪みに優れた成形体を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、熱風で架橋可能なゴム組成物であり、該ゴム組成物をシート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪み(CS)が70%以下であり、スコーチ指数が1d

【0009】本発明に係る架橋可能なゴム組成物としては、具体的には、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物

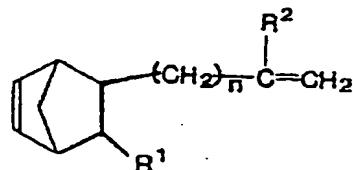
(B)と、触媒(C)と、必要に応じてアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)および/またはポリオレフィン樹脂(E)と、必要に応じて反応抑制剤(F)とを含有してなる。

【0010】このようなゴム組成物の中でも、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E)を熔融状態でミクロ分散させたブレンド物であり、ポリオレフィン樹脂(E)の平均分散粒子径が2 μ m以下であり、かつ、ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比[(E)/(A)]が5/95~50/50である架橋可能なゴム組成物が好ましい。

【0011】また、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)としては、非共役ポリエンである下記一般式[I]または[II]で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A-2)、または非共役ポリエンである下記一般式[I]または[II]で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物(a)から導かれる構成単位と、下記一般式[III]で表わされる非共役ポリエン(b)から導かれる構成単位を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A-3)が好ましい。

【0012】

【化6】

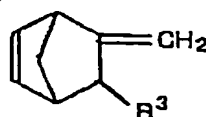


... [I]

【0013】【式中、nは0ないし10の整数であり、R¹は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、R²は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である。】

【0014】

【化7】

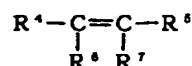


... [II]

【0015】【式中、R¹は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である。】

【0016】

【化8】



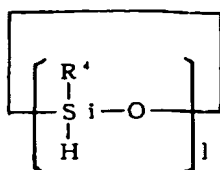
... [III]

【0017】【式中、R⁴は、炭素原子数1~10のアルキル基であり、R⁶、R⁸およびR⁷は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である。】前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、(i)エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)が40/60~95/5の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5~50の範囲にあり、(iii)135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.3~10dl/gの範囲にある。

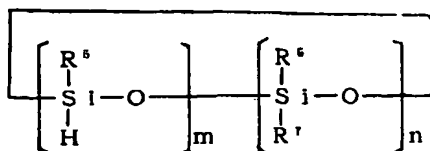
【0018】本発明で用いられるSiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物(B)としては、下記一般式[IV]または[V]で表わされる化合物が好ましく用いられる。

【0019】

【化9】



... [IV]



... [V]

【0020】上記一般式 [IV]、[V] において、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、脂肪族不飽和結合を有さない、炭素原子数 1~10、特に炭素原子数 1~8 の置換または非置換の 1 価炭化水素基である。 R^5 、 R^6 および R^7 は、同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。また、1、m および n は、それぞれ 2~100 である。

【0021】前記触媒 (C) としては、白金系触媒が好ましく用いられる。本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA 機器用ロール、工業用ロール；家庭用ゴム製品；土木建築用止水シート；建材シーラントなどの製造の際に好適に用いられる。

【0022】前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A) を含有してなる、本発明に係るゴム組成物は、常温での架橋が可能で室温架橋ゴム (RTV) 用に好適に用いることができるし、また、反応射出成形 (RIM) 用に好適に用いられる。また、水架橋ゴムの原料に用いることができる。さらに、熱可塑性エラストマーの製造の際に用いることができるし、熱可塑性樹脂の改質やエンジニアリングプラスチックの改質にも用いることができる。

【0023】本発明に係る自動車用ウェザーストリップ、ホース（自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース）、防振ゴム（自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム）、ベルト（伝動ベルト、搬送用ベルト）、シール材（自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材）、発泡体（自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジおよび他の発泡体）、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA 機器用ロール、工業用ロール、土木建築用止水シートおよび家庭用ゴム製品は、本発明に係る架橋可能なゴム組成物からなることを

特徴としている。

【0024】なお、明細書中の「架橋ゴム成形体」の語は、非発泡体のみを指す場合と、非発泡体と発泡体の両方を指す場合がある。

【0025】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る架橋可能なゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。

【0026】本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、熱風で架橋可能なゴム組成物であり、該ゴム組成物をシート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HB の鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪み (CS) が70%以下であり、スコーチ指数が1dN・m以下であり、架橋トルク (M_c) が2.5dN・m以上である。

【0027】上記のような物性を示す、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)、SiH 基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物 (B)、触媒 (C) および必要に応じて、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (D)、ポリオレフィン樹脂 (E)、反応抑制剤 (F) から構成されている。

【0028】エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、エチレンと、炭素原子数 3~20 の α -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

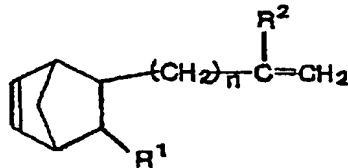
【0029】このような炭素原子数 3~20 の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数 3~10 の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【0030】これらの α -オレフィン、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。本発明で用いられる非共役ポリエンは、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロピニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0031】中でも、下記一般式【I】または【II】で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物が好ましい。

【0032】

【化10】



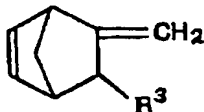
…【I】

【0033】一般式【I】において、 n は0ないし10の整数であり、 R^2 は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、 R^1 の炭素原子数1~10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

【0034】 R^1 は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である。 R^1 の炭素原子数1~5のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 の具体例のうち、炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。

【0035】

【化11】



…【II】

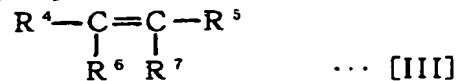
【0036】一般式【II】において、 R^3 は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である。 R^3 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

【0037】上記一般式【I】または【II】で表わされ

るノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロピニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロピニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)、5-(7-オクチニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネンなど挙げられる。これらのなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロピニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクチニル)-2-ノルボルネンが好ましい。本発明においては、上記一般式【I】または【II】で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物と、下記一般式【III】で表わされる非共役ポリエンとを組み合わせる用いることが特に好ましい。

【0038】

【化12】



【0039】一般式【III】において、 R^4 は、炭素原子数1~10のアルキル基であり、 R^1 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である。

【0040】 R^4 、 R^1 、 R^6 および R^7 の炭素原子数1~10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

【0041】上記一般式【III】で表わされる化合物としては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-

1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナタジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-フルボルネン、5-イソプロピリデン-2-フルボルネン、5-ビニリデン-2-フルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-フルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-フルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-フルボルネン、2-プロベニル-2,2-フルボルナジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0042】上記のような諸成分からなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(A)は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、(a)エチレンから導かれる単位と(b)炭素原子数3~20の α -オレフィン(以下単に α -オレフィンということがある)から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは50/50~90/10、さらに好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20のモル比[(a)/(b)]で含有している。

【0043】このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のヨウ素価は、0.5~50(q/100q)、好ましくは0.8~40(q/100q)、さらに好ましくは1~30(q/100q)、特に好ましくは1.5~25(q/100q)である。

【0044】このヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋効率の高いゴム組成物が得られ、圧縮永久歪みに優れるとともに、耐環境劣化性(=耐熱老化性)に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0045】本発明においては、エチレンと、炭素原子数3~20の α -オレフィンと、前記一般式【I】または【II】で表わされる非共役ポリエンとを共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが好ましい。特に好ましいエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、エチレンと、炭素原子数3~20の α -オレフィン

と、前記一般式【I】または【II】で表わされる非共役ポリエンと、前記一般式【III】で表わされる非共役ポリエンとを同時に共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムである。

【0046】この場合のヨウ素価としては、一般式【I】または【II】で表わされる非共役ポリエンに由来するヨウ素価(x)と一般式【III】で表わされる非共役ポリエンに由来するヨウ素価(y)との比率[(x)/(y)]で、1/50~50/1、好ましくは1/30~30/1、さらに好ましくは1/10~10/1、特に好ましくは1/5~5/1、最も好ましくは1/2~2/1であることが望ましい。

【0047】この比率[(x)/(y)]が上記範囲内であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、適度の長鎖分岐を有するので流動性に優れ、加工性に優れている。本発明において、このようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)を用いると、架橋度が適度で、圧縮永久歪みなどの物性に優れるとともに、接着性および老化後の耐油性に優れた架橋ゴム成形体を得ることができる。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.3~10dl/g、好ましくは0.5~8dl/g、さらに好ましくは0.7~6dl/g、特に好ましくは0.8~5dl/gであることが望ましい。

【0048】この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および圧縮永久歪みに優れるとともに、加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

【0049】中でも、上記(i)~(iii)の物性の他に、下記(iv)、(v)の物性を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が好ましい。

(iv) 動的粘弾性測定器より求めた分岐指数

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の動的粘弾性測定器より求めた分岐指数は5以上、好ましくは7以上、さらに好ましくは9以上、特に好ましくは10以上である。この分岐指数の値が5より小さいと、高ずり速度領域での粘度が高くなり、流動性が悪化するため、ロール加工性および押出加工性が悪くなる。

(v) 分子量分布(Mw/Mn)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のGPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)は、3~100、好ましくは3.3~75、さらに好ましくは3.5~50である。

【0050】この分子量分布(Mw/Mn)が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、下記化合物

(H)および(I)を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30~60℃、特に30~59℃、重合圧力4~12kgf/cm²、特に5~8kgf/cm²、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比(非共役ポリエン/エチレン)0.01~0.2の条件で、エチレンと、炭素原子数3~20の α -オレフィンと、上記一般式[Ⅰ]または[Ⅱ]または[Ⅲ]で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。(H)VO(OR)_aX_b、(式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1~3の整数である)で表わされる可溶性バナジウム化合物、またはVX、(Xはハロゲン原子である)で表わされるバナジウム化合物。

【0051】上記可溶性バナジウム化合物(H)は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式VO(OR)_aX_bまたはV(OR)_cX_d(式中、Rは、炭化水素基であり、0≤a≤3、0≤b≤3、2≤a+b≤3、0≤c≤4、0≤d≤4、3≤c+d≤4)で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げるることができる。

【0052】より具体的には、VOCl₃、VO(OC₂H₅)Cl₂、VO(OC₂H₅)₂Cl、VO(O-iso-C₂H₅)Cl₂、VO(O-n-C₂H₅)Cl₂、VO(OC₂H₅)₃、VOBr₃、VCl₄、VOCl₃・2OC₂H₅、OHなどを例示することができる。

(I)R'_mAlX_{3-m}、(R'は炭化水素基であり、X'はハロゲン原子であり、mは1~3の整数である)で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0053】上記有機アルミニウム化合物(I)としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；R¹₃Al(OR¹)₃などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチ

ルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるることができる。

【0054】本発明において、上記化合物(H)のうち、VOCl₃で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物(I)のうち、Al(OC₂H₅)₃Cl/Al₂(OC₂H₅)₃Clのブレンド物(ブレンド比は1/5以上)を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出(溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325)後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が得られるので好ましい。

【0055】また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

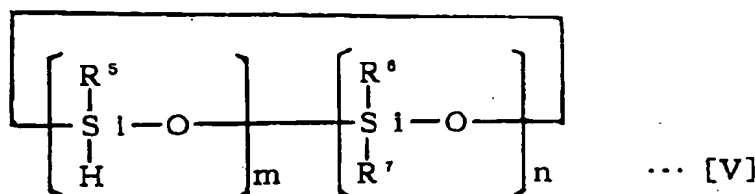
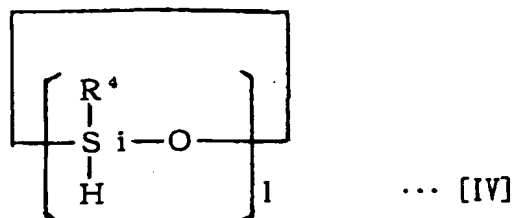
【0056】環状ポリシロキサン化合物(B)

本発明で用いられる環状ポリシロキサン化合物(B)は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と反応し、架橋剤として作用する。この環状ポリシロキサン化合物(B)は、環状のポリシロキサン構造を有し、しかも、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子に直結した水素原子、すなわちSi-H基を含んでいることが必要である。

【0057】このような環状ポリシロキサン化合物(B)としては、下記の一般式[Ⅳ]または[Ⅴ]で表わされる化合物が好ましく用いられる。

【0058】

【化13】



【0059】上記一般式【IV】、【V】において、
R⁴、R⁵、R⁶ およびR⁷ は、脂肪族不飽和結合を有
さない、炭素原子数1~10、特に炭素原子数1~8の
置換または非置換の1価炭化水素基である。R⁵、R⁶
およびR⁷ は、同一の基であってもよいし、異なる基で
あってもよい。

【0060】このような1価炭化水素基としては、具体
的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピ
ル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブ
チル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル
基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘ
プチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキ
ル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール
基；トリフロロプロピル基等のハロゲン原子置換のアル
キル基などが挙げられる。中でも、メチル基、エチル
基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基が
好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0061】また、1、mおよびnは、それぞれ2~1
00、好ましくは、2~50、さらに好ましくは2~2
0、特に好ましくは2~10、最も好ましくは3~8で
ある。上記一般式【IV】または【V】で表わされる化
合物としては、具体的には、1,3,5-トリメチルシクロト
リシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシ
ロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキ
サン、1,3,5,7,9,11-ヘキサメチルシクロヘキサシロキ
サン、1,3,5,7,9,11,13-ヘプタメチルシクロヘプタシロキ
サン、1,3,5,7,9,11,13,15-オクタメチルシクロオクタ
シロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17-ノナメチルシクロ
ノナシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-デカメチ
ルシクロデカシロキサン、1,3,5-トリエチルシクロトリ
シロキサン、1,3,5,7-テトラエチルシクロテトラシロキ
サン、1,3,5,7,9-ペンタエチルシクロペンタシロキサ
ン、1,3,5,7,9,11-ヘキサエチルシクロヘキサシロキサ
ン、1,3,5,7,9,11,13-ヘプタエチルシクロヘプタシロキ
サン、1,3,5,7,9,11,13,15-オクタエチルシクロオクタ
シロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17-ノナエチルシクロ
ノナシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-デカエチ
ルシクロデカシロキサン、1,3,5-トリプロピルシクロト
リシロキサン、1,3,5,7-テトラプロピルシクロテトラシ
ロキサン、1,3,5,7,9-ペンタプロピルシクロペンタシロ
キサン、1,3,5,7,9,11-ヘキサプロピルシクロヘキサシ
ロキサン、1,3,5,7,9,11,13-ヘプタプロピルシクロヘ
プタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15-オクタプロピルシ
クロオクタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17-ノナ
プロピルシクロノナシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17,
19-デカプロピルシクロデカシロキサン、1,3,5-トリブ
チルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラブチルシク
ロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタブチルシクロペ
ンタシロキサン、1,3,5,7,9,11-ヘキサブチルシクロヘ
キサシロキサン、1,3,5,7,9,11,13-ヘプタブチルシクロ
ヘプタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15-オクタブチル
シクロオクタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17-ノナ
ブチルシクロノナシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17,
19-デカブチルシクロデカシロキサン、1,3,5-トリペン
チルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラペンチルシ
クロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタペンチルシク
ロペンタシロキサン、1,3,5,7,9,11-ヘキサペンチルシ
クロヘキサシロキサン、1,3,5,7,9,11,13-ヘプタペンチ
ルシクロヘプタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15-オク
タペンチルシクロオクタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,
15,17-ノナペンチルシクロノナシロキサン、1,3,5,7,9,
11,13,15,17,19-デカペンチルシクロデカシロキサン、
1,3,5-トリヘキシルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テ
トラヘキシルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペン
タヘキシルシクロペンタシロキサン、1,3,5,7,9,11-ヘ
キサヘキシルシクロヘキサシロキサン、1,3,5,7,9,11,1
3-ヘプタヘキシルシクロヘプタシロキサン、1,3,5,7,9,
11,13,15-オクタヘキシルシクロオクタシロキサン、1,
3,5,7,9,11,13,15,17-ノナヘキシルシクロノナシロキサ
ン、1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-デカヘキシルシクロデ

シロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17-ノナエチルシクロ
ノナシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-デカエチ
ルシクロデカシロキサン、1,3,5-トリプロピルシクロト
リシロキサン、1,3,5,7-テトラプロピルシクロテトラシ
ロキサン、1,3,5,7,9-ペンタプロピルシクロペンタシロ
キサン、1,3,5,7,9,11-ヘキサプロピルシクロヘキサシ
ロキサン、1,3,5,7,9,11,13-ヘプタプロピルシクロヘ
プタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15-オクタプロピルシ
クロオクタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17-ノナ
プロピルシクロノナシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17,
19-デカプロピルシクロデカシロキサン、1,3,5-トリブ
チルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラブチルシク
ロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタブチルシクロペ
ンタシロキサン、1,3,5,7,9,11-ヘキサブチルシクロヘ
キサシロキサン、1,3,5,7,9,11,13-ヘプタブチルシクロ
ヘプタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15-オクタブチル
シクロオクタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17-ノナ
ブチルシクロノナシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17,
19-デカブチルシクロデカシロキサン、1,3,5-トリペン
チルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラペンチルシ
クロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタペンチルシク
ロペンタシロキサン、1,3,5,7,9,11-ヘキサペンチルシ
クロヘキサシロキサン、1,3,5,7,9,11,13-ヘプタペンチ
ルシクロヘプタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15-オク
タペンチルシクロオクタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,
15,17-ノナペンチルシクロノナシロキサン、1,3,5,7,9,
11,13,15,17,19-デカペンチルシクロデカシロキサン、
1,3,5-トリヘキシルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テ
トラヘキシルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペン
タヘキシルシクロペンタシロキサン、1,3,5,7,9,11-ヘ
キサヘキシルシクロヘキサシロキサン、1,3,5,7,9,11,1
3-ヘプタヘキシルシクロヘプタシロキサン、1,3,5,7,9,
11,13,15-オクタヘキシルシクロオクタシロキサン、1,
3,5,7,9,11,13,15,17-ノナヘキシルシクロノナシロキサ
ン、1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-デカヘキシルシクロデ

カシロキサン、1,3,5-トリフェニルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタフェニルシクロペンタシロキサン、1,3,5,7,9,11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサン、1,3,5,7,9,11,13-ヘプタフェニルシクロヘプタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15-オクタフェニルシクロオクタシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17-ノナフェニルシクロノナシロキサン、1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-デカフェニルシクロデカシロキサン、1,1,3,5,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15-オクタメチルシクロオクタシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15,17,17,19-デカメチルシクロデカシロキサン、1,1,3,5,5,7-テトラエチルシクロテトラシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11-ヘキサエチルシクロヘキサシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15-オクタエチルシクロオクタシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15,17,17,19-デカエチルシクロデカシロキサン、1,1,3,5,5,7-テトラブロビルシクロテトラシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11-ヘキサブロビルシクロヘキサシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15-オクタブロビルシクロオクタシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15,17,17,19-デカブロビルシクロデカシロキサン、1,1,3,5,5,7-テトラブチルシクロテトラシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11-ヘキサブチルシクロヘキサシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15-オクタブチルシクロオクタシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15,17,17,19-デカブチルシクロデカシロキサン、1,1,3,5,5,7-テトラベンチルシクロテトラシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11-ヘキサベンチルシクロヘキサシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15-オクタベンチルシクロオクタシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15,17,17,19-デカベンチルシクロデカシロキサン、1,1,3,5,5,7-テトラヘキシルシクロテトラシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11-ヘキサヘキシルシクロヘキサシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15-オクタヘキシルシクロオクタシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15,17,17,19-デカヘキシルシクロデカシロキサン、1,1,3,5,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15-オクタフェニルシクロオクタシロキサン、1,1,3,5,5,7,9,9,11,13,13,15,17,17,19-デカフェニルシクロデカシロキサンなどが挙げられる。

【0062】これらの化合物は、公知の方法により製造することができる。環状ポリシロキサン化合物(B)は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、0.1~100重量部、好ましくは0.1~75重量部、より好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.2

~30重量部、さらにより好ましくは0.2~20重量部、特に好ましくは0.5~10重量部、最も好ましくは0.5~5重量部の割合で用いられる。上記範囲内の割合で環状ポリシロキサン化合物(B)を用いると、圧縮永久歪みに優れるとともに、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れた架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100重量部を超える割合で環状ポリシロキサン化合物(B)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0063】また、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の架橋に關与する脂肪族不飽和基に対するSiH基の割合(SiH基/脂肪族不飽和基)は、0.2~20、さらには0.5~10、特に0.7~5であることが好ましい。

【0064】触媒(C)

本発明で任意成分として用いられる触媒(C)は、付加反応触媒であり、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)成分のアルケニル基と、環状ポリシロキサン化合物(B)のSiH基との付加反応(アルケンのヒドロシリル化反応)を促進するものであれば特に制限はなく、たとえば白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族元素よりなる付加反応触媒(周期律表8族金属、8族金属錯体、8族金属化合物等の8族金属系触媒)を挙げることができ、中でも、白金系触媒が好ましい。

【0065】白金系触媒は、通常、付加硬化型の硬化に使用される公知のものでよく、たとえば米国特許第2,970,150号明細書に記載の微粉末金属白金触媒、米国特許第2,823,218号明細書に記載の塩化白金酸触媒、米国特許第3,159,601号公報明細書および米国特許第1,59,662号明細書に記載の白金と炭化水素との錯化合物、米国特許第3,516,946号明細書に記載の塩化白金酸とオレフィンとの錯化合物、米国特許第3,775,452号明細書および米国特許第3,814,780号明細書に記載の白金とビニルシロキサンとの錯化合物などが挙げられる。より具体的には、白金の単体(白金黒)、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、あるいはアルミナ、シリカ等の担体に白金の担体を担持させたものなどが挙げられる。

【0066】上記パラジウム系触媒は、パラジウム、パラジウム化合物、塩化パラジウム酸等からなり、また、上記ロジウム系触媒は、ロジウム、ロジウム化合物、塩化ロジウム酸等からなる。

【0067】上記以外の触媒(C)としては、ルイス酸、コバルトカルボニルなどが挙げられる。触媒(C)は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)に対して、0.1~100,000重量ppm、好ましくは0.1~10,000重量ppm、さらに好ましくは1~5,000重量ppm、特

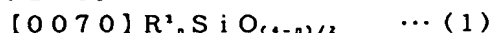
に好ましくは5～1,000重量ppmの割合で用いられる。

【0068】上記範囲内の割合で触媒(C)を用いると、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れた架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100,000重量ppmを超える割合で触媒(C)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0069】なお、本発明においては、上記触媒(C)を含まないゴム組成物の未架橋ゴム成形体に、光、 γ 線、電子線等を照射して架橋ゴム成形体を得ることもできる。

アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)

本発明で必要に応じて用いられるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)は、下記平均組成式(1)で示される。



この式(1)において、 R^1 は同一または異種の非置換または置換の1価炭化水素基であり、 n は1.98～2.02の正数である。

【0071】 R^1 としては、炭素原子数1～10、特に炭素原子数1～8の1価炭化水素基が好適であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などの脂肪族飽和炭化水素基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などが挙げられる。より好ましい基はメチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基である。

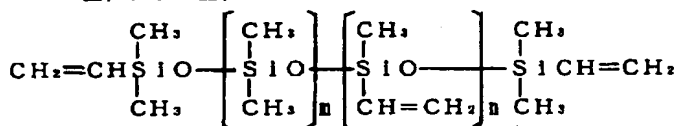
【0072】また、アルケニル基、好ましくは炭素原子数2～8のアルケニル基、特に好ましくはビニル基を少なくとも2個有していることが必要である。 R^1 中のアルケニル基の含有量は、0.001～20モル%、特に0.025～6モル%であることが好ましい。

【0073】また、上記式(1)で示されるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)は、基本的には直鎖状であることが好ましいが、直鎖状、分岐状等の分子構造の異なる1種または2種以上を混合して使用してもよい。

【0074】上記オルガノポリシロキサン(D)は、平均重合度が100～20,000、特に3,000～10,000の範囲内にあることが好ましい。具体的には、

【0075】

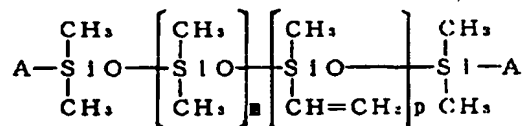
【化14】



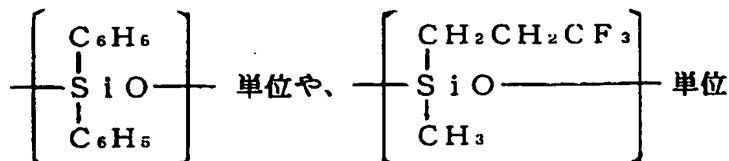
【0076】(式中、 m は正の整数であり、 n は0以上の正数である。)、

【0077】

【化15】



※



【0080】を導入したものが例示される。上記のようなオルガノポリシロキサン(D)は、それ自体公知の方法で合成される。たとえばアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)の合成法の詳細は、特願平10-227778号明細書にシリコンゴムの合成法として記載されている。

【0078】(式中、 m は正の整数であり、 p は2以上の整数であり、 A は $-CH_3$ または $-OH$ 基である。)

や、これらの主鎖に

【0079】

【化16】

【0081】本発明においては、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)とのブレンド比率〔(A)/(D)〕は2/98～98/2であり、好ましくは3/97～97/3、さらに好ましくは5/95～95/5である。この範囲であれば、耐傷付

き性および圧縮永久歪み性、耐摩耗性に優れ、プレス架橋成形やインジェクション架橋成形した場合に、金型汚染が少なく、強度特性に優れる架橋ゴム成形体を調製できるゴム組成物が得られる。

【0082】ポリオレフィン樹脂(E)

本発明で必要に応じて用いられるポリオレフィン樹脂(E)は、熱可塑性樹脂であり、具体的には、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)等のエチレン単独重合体(ポリエチレン)ないしエチレンと炭素原子数3~20、好ましくは3~8の α -オレフィンとからなる結晶性エチレン・ α -オレフィン共重合体;プロピレン単独重合体、プロピレンブロック共重合体、プロピレンランダム共重合体等のポリプロピレン;プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の炭素原子数3~20、好ましくは3~8の α -オレフィンの結晶性単独重合体ないし共重合体などが挙げられる。

【0083】これらのポリオレフィン樹脂(E)の融点は250℃以下である。中でもポリエチレン、ポリプロピレンが好ましく、特にポリプロピレンが好ましい。なお、本発明に係るゴム組成物中に発泡剤を配合する場合、ポリオレフィン樹脂(E)としては、炭素原子数3~8の α -オレフィンからなる結晶性 α -オレフィン単独重合体または共重合体、好ましくはポリプロピレンは、ピカット軟化点が130℃以上、好ましくは140℃以上であることが望ましい。

【0084】本発明においては、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とポリオレフィン樹脂(E)とのブレンド比率[(E)/(A)]は、5/95~50/50、好ましくは10/90~40/60である。この範囲内のブレンド比率でポリオレフィン樹脂(E)を用いれば、ゴム弾性を保持することができる。

【0085】ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂(E)は、補強剤、充填剤に対し、カーボンブラック並の製品硬度をアップさせる効果を持つとともに、加工温度でのコンパウンドの粘度を下げ、加工性を向上させる効果を持つ配合材として使用される。

【0086】また、ポリプロピレンについては、その配合量がポリプロピレンとエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)との合計量100重量部に対して50重量部以下であるとき、得られるコンパウンドは、共重合体ゴム(A)相が海となり、ポリプロピレン相が島となる、いわゆる海島構造になる。このポリプロピレンの島相は補強剤の役目を果たすとともに、融点以上の温度では溶解してコンパウンド粘度を下げ、流動性を向上させる効果がある。

【0087】本発明においては、エチレン・ α -オレフ

イン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とポリオレフィン樹脂(E)を混ぜる方法としては、ゴム混練機として通常使用されるバンバリーミキサー、インターナルミキサー、ニーダー、オープンロールなどを用いて、ポリオレフィン樹脂(B)の融点以上の温度で混練する方法でも構わないが、ポリオレフィン樹脂(E)の混練不良物が異物となる可能性が高いため、WO97/02316公報に記載の方法[押出機内でエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)とポリオレフィン樹脂(E)を十分に溶解させ、ポリオレフィン樹脂(E)がエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)中にマイクロ分散するまでブレンドする方法]で行なう方が好ましい。

【0088】反応抑制剤(F)

本発明で触媒(C)とともに任意成分として用いられる反応抑制剤(F)としては、ベンゾトリアゾール、エチニル基含有アルコール(たとえばエチニルシクロヘキサノール等)、アクリロニトリル、アミド化合物(たとえばN,N-ジアリルアセトアミド、N,N-ジアリルベンズアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-o-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-m-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-p-フタル酸ジアミド等)、イオウ、リン、窒素、アミン化合物、イオウ化合物、リン化合物、スズ、スズ化合物、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、ハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物などが挙げられる。

【0089】反応抑制剤(F)は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、0~50重量部、通常0.0001~50重量部、好ましくは0.0001~30重量部、より好ましくは0.0001~20重量部、さらに好ましくは0.0001~10重量部、特に好ましくは0.0001~5重量部の割合で用いられる。

【0090】50重量部以下の割合で反応抑制剤(F)を用いると、架橋スピードが速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れたゴム組成物が得られる。50重量部を超える割合で反応抑制剤(F)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0091】その他の成分

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、未架橋のままでも用いることができるが、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

【0092】本発明に係る架橋可能なゴム組成物中に、意図する架橋物の用途等に応じて、従来公知のゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、加硫促進剤、有機過酸化物、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、分散剤、難燃剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0093】上記ゴム補強剤は、架橋ゴムの引張強度、

引き裂き強度、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このようなゴム補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック、シランカップリング剤などにより表面処理が施されているこれらのカーボンブラック、微粉ケイ酸、シリカなどが挙げられる。

【0094】シリカの具体例としては、煙霧質シリカ、沈降性シリカなどが挙げられる。これらのシリカは、ヘキサメチルジシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等の反応性シランあるいは低分子量のシロキサン等で表面処理されていてもよい。また、これらシリカの比表面積（BED法）は、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0095】これらのゴム補強剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、ゴム補強剤の配合量は通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

【0096】上記無機充填剤としては、具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。これらの無機充填剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、無機充填剤の配合量は通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

【0097】上記軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、バルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質を挙げることができる。中でも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

【0098】これらの軟化剤の配合量は、架橋物の用途により適宜選択される。上記老化防止剤としては、たとえばアミン系、ヒンダードフェノール系、またはイオウ系老化防止剤などが挙げられるが、これらの老化防止剤は、上述したように、本発明の目的を損なわない範囲で用いられる。

【0099】本発明で用いられるアミン系老化防止剤としては、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類などが挙げられる。ジフェニルアミン類としては、具体的

には、 p -（ p -トルエン・スルホニルアミド）-ジフェニルアミン、 $4,4'$ -（ α,α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、 $4,4'$ -ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとアセトンとの高温反応生成物、ジフェニルアミンとアセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、 p 、 p' -ジオクチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0100】フェニレンジアミン類としては、具体的には、 N,N' -ジフェニル- p -フェニレンジアミン、 n -イソプロピル- N' -フェニル- p -フェニレンジアミン、 N,N' -ジ-2-ナフチル- p -フェニレンジアミン、 N -シクロヘキシル- N' -フェニル- p -フェニレンジアミン、 N -フェニル- N' -(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)- p -フェニレンジアミン、 N,N' -ビス（1-メチルヘプチル）- p -フェニレンジアミン、 N,N' -ビス（1,4-ジメチルベンチル）- p -フェニレンジアミン、 N,N' -ビス（1-エチル-3-メチルベンチル）- p -フェニレンジアミン、 N -(1,3-ジメチルブチル)- N' -フェニル- p -フェニレンジアミン、フェニルヘキシル- p -フェニレンジアミン、フェニルオクチル- p -フェニレンジアミン等の p -フェニレンジアミン類などが挙げられる。

【0101】これらの中でも、特に $4,4'$ -（ α,α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、 N,N' -ジ-2-ナフチル- p -フェニレンジアミンが好ましい。これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0102】本発明で用いられるヒンダードフェノール系老化防止剤としては、具体的には（1）1,1,3-トリス-（2-メチル-4-ヒドロキシ-5- t -ブチルフェニル）ブタン、（2） $4,4'$ -ブチリデンビス-（3-メチル-6- t -ブチルフェノール）、（3）2,2-チオビス（4-メチル-6- t -ブチルフェノール）、（4）7-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- t -ブチルフェニル）プロピオネート、（5）テトラキス-〔メチレン-3-（3',5'-ジ- t -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、（6）ペンタエリスリトール-テトラキス〔3-（3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、（7）トリエチレングリコール-ビス〔3-（3- t -ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、（8）1,6-ヘキサジオール-ビス〔3-（3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、（9）2,4-ビス（ n -オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ- t -ブチルアニリノ）-1,3,5-トリアジン、（10）トリス-（3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-イソシアヌレート、（11）2,2-チオジエチレンビス〔3-（3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、（12） N,N' -ヘキサメチ

レンビス (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)-ヒドロシナアミド、(13) 2,4-ビス [(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、(14) 3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ホスホネート-ジエチルエステル、

(15) テトラキス [メチレン (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメイト)] メタン、(16) オクタデシル-3- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸エステル、(17) 3,9-ビス [2- (3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ) -1,1-ジメチルエチル] -2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5,5] ウンデカンなどを挙げることができる。中でも、特に (5)、(17) のフェノール化合物が好ましい。

【0103】本発明で用いられるイオウ系老化防止剤としては、通常ゴムに使用されるイオウ系老化防止剤が用いられる。具体的には、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルイミダゾールの亜鉛塩等のイミダゾール系老化防止剤；ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス- (β-ラウリル-チオプロピオネート) 等の脂肪族チオエーテル系老化防止剤などを挙げることができる。これらの中でも、特に2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ペンタエリスリトール-テトラキス- (β-ラウリル-チオプロピオネート) が好ましい。

【0104】上記の加工助剤としては、通常のゴムの加工に使用される化合物を使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸の塩；リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸のエステル類などが挙げられる。

【0105】このような加工助剤は、通常、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0106】本発明においては、上述した触媒 (C) の他に有機過酸化物を使用して、付加架橋とラジカル架橋の両方を行なってもよい。有機過酸化物は、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対し、0.1~10重量部程度の割合で用いられる。有機過酸化物としては、ゴムの架橋

の際に通常使用されている従来公知の有機過酸化物を使用することができる。

【0107】また、有機過酸化物を使用するときは、架橋助剤を併用することが好ましい。架橋助剤としては、具体的には、イオウ；*p*-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレート等のメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等のアリル系化合物；マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。このような架橋助剤は、使用する有機過酸化物1モルに対して0.5~2モル、好ましくは約等モルの量で用いられる。

【0108】上記の発泡剤としては、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の無機発泡剤；*N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジニトロソテレフタルアミド、*N,N'*-ジニトロソペンタメチレントラミン等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジド、*p,p'*-オキシビス (ベンゼンスルホンヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホンヒドラジド等のスルホンヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホンアジド、*p*-トルエンスルホンアジド等のアジド化合物などが挙げられる。

【0109】これらの発泡剤は、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部の割合で用いられる。上記のような割合で発泡剤を用いると、比重0.03~0.8g/cm³の発泡体を製造することができるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0110】また、必要に応じて、発泡剤と併用して、発泡助剤を使用してもよい。発泡助剤は、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの作用をする。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しょう酸等の有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

【0111】これらの発泡助剤は、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0112】また、本発明に係る架橋可能なゴム組成物中に、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。このような他のゴムとしては、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR) などのイソプレン系ゴム、ブタジエンゴム (B

R)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

〔0113〕さらに従来公知のエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体(EPR)、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)以外のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(たとえばEPDMなど)を用いることができる。

〔0114〕ゴム組成物およびその用途

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、上記のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、環状ポリシロキサン化合物(B)、触媒(C)、および必要に応じてアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)、ポリオレフィン樹脂(E)、反応抑制剤(F)を含有してなる。

〔0115〕上記ゴム組成物の内、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E)を溶融状態でマイクロ分散させたブレンド物であり、ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比 $[(E)/(A)]$ は、5/95~50/50であるゴム組成物は、ゴム製品のゴム弾性保持について特に優れている。

〔0116〕ここでいう「マイクロ分散」は、透過型電子顕微鏡で1万倍に拡大した写真から測定できるポリオレフィン樹脂(E)の平均分散粒子径(測定粒子数40個)が2 μ m以下であることが望ましい。なお、本発明では、分散している粒子の平均粒子径を「平均分散粒子径」という。

〔0117〕本発明においては、ポリオレフィン樹脂(E)が炭素原子数3~20、好ましくは3~8の α -オレフィンの結晶性単重合体ないし共重合体の場合、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]_A$ とポリオレフィン樹脂(E)の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]_E$ との比 $([\eta]_A/[\eta]_E)$ が通常 1 ± 0.14 、好ましくは 1 ± 0.12 であることが望ましい。この極限粘度の比が上記範囲内にあると、ポリオレフィン樹脂(E)のゴム相中での島の安定性が発揮され、この安定性は、通常の混練工程での熱、流動、剪断力によって全く影響されることはない。この極限粘度の比が1に近づくほど、ポリオレフィン樹脂(E)のゴム相中でのマイクロ分散が非常に良好となる。

〔0118〕上述したように、本発明に係る架橋可能なゴム組成物のうち、好ましいゴム組成物は、ポリオレフィン樹脂(E)がエチレン単重合体または結晶性エチ

レン・ α -オレフィン共重合体であるゴム組成物と、下記のゴム組成物である。

(1) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物(B)と、触媒(C)と、ポリオレフィン樹脂(E)と、を含有してなるゴム組成物であり、該ゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E)を溶融状態でマイクロ分散させたブレンド物であり、ポリオレフィン樹脂(E)の平均分散粒子径が2 μ m以下であり、かつ、ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比 $[(E)/(A)]$ が5/95~50/50であることを特徴とする架橋可能なゴム組成物。

(2) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物(B)と、触媒(C)と、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)と、ポリオレフィン樹脂(E)とを含有してなるゴム組成物であり、該ゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E)を溶融状態でマイクロ分散させたブレンド物であり、ポリオレフィン樹脂(E)の平均分散粒子径が2 μ m以下であり、かつ、ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比 $[(E)/(A)]$ が5/95~50/50であることを特徴とする架橋可能なゴム組成物。

(3) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つ環状ポリシロキサン化合物(B)と、触媒(C)と、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(D)と、ポリオレフィン樹脂(E)と、反応抑制剤(F)とを含有してなるゴム組成物であり、該ゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に、ポリオレフィン樹脂(E)を溶融状態でマイクロ分散させたブレンド物であり、ポリオレフィン樹脂(E)の平均分散粒子径が2 μ m以下であり、かつ、ポリオレフィン樹脂(E)とエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とのブレンド重量比 $[(E)/(A)]$ が5/95~50/50であることを特徴とする架橋可能なゴム組成物。

〔0119〕また、ポリオレフィン樹脂(E)の分散粒子のアスペクト比(長径/短径)は、好ましくは5以下、さらに好ましくは3~1であることが望ましい。このアスペクト比が5以下である場合、ポリオレフィン樹脂(E)粒子のマイクロ分散が良好である。

〔0120〕本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、自

自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；土木建築用止水シート；家庭用ゴム製品などの製造の際に好適に用いられる。

【0121】上記自動車用ウェザーストリップとして 10
は、たとえばドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレータウェザーストリップ、スライディングルーフパネルウェザーストリップ、フロントウインドウェザーストリップ、リヤウインドウェザーストリップ、クォーターウインドウェザーストリップ、ロックピラーウェザーストリップ、ドアガラスアウナーウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ、ダムウインドシールド、クラスランチャネル、ドアミラー用ブラケット、シールヘッドランプ、シールカウルトップなどが挙げられる。

【0122】上記自動車用ホースとしては、たとえばブレーキホース、ラジエーターホース、ヒーターホース、エアークリーナーホースなどが挙げられる。上記自動車用防振ゴムとしては、たとえばエンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンパーブーリー、チェーンダンパー、キャブレターマウント、トーションダルダンパー、ストラットマウント、ラバーブッシュ、バンパゴム、ヘルパーゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気ばね、ボディマウント、バンパガード、マフラーサポート、ゴムカップリング、センターベアリングサポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペンションブッシュ、すべりブッシュ、クッションストラットバー、ストッパ、ハンドルダンパー、ラジエーターサポーター、マフラーハンガーなどが挙げられる。

【0123】上記鉄道用防振ゴムとしては、たとえばスラブマット、バラスマット、軌道マットなどが挙げられる。上記産業機械用防振ゴムとしては、たとえばエキスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、マウントなどが挙げられる。

【0124】上記伝動ベルトとしては、たとえばVベルト、平ベルト、歯付きベルトなどが挙げられる。上記搬送用ベルトとしては、たとえば軽搬送用ベルト、円筒形ベルト、ラフトップベルト、フランジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルト、Vガイド付き搬送用ベルトなどが挙げられる。

【0125】上記自動車用カップ・シール材としては、たとえばマスタシリンダーピストンカップ、ホイールシリンダーピストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピン 50

ブーツ、ダストカバー、ピストンシール、パッキン、Oリング、ダイヤフラムなどが挙げられる。

【0126】上記産業機械用シール材としては、たとえばコンデンサーパッキン、Oリング、パッキンなどが挙げられる。上記自動車用ウェザーストリップスポンジとしては、たとえばドアウェザーストリップスポンジ、ボンネットウェザーストリップスポンジ、トランクルームウェザーストリップスポンジ、サンルーフウェザーストリップスポンジ、ベンチレータウェザーストリップスポンジ、コーナースポンジなどが挙げられる。

【0127】上記建築用シールスポンジとしては、たとえばガスケット、エアータイト、目地材、戸当たり部のシールスポンジなどが挙げられる。上記他の発泡体としては、たとえばホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジ、インシュレーションパイプなどが挙げられる。

【0128】上記OA機器用ロールとしては、たとえば帯電ロール、転写ロール、現像ロール、給紙ロールなどが挙げられる。上記工業用ロールとしては、たとえば製鉄用ロール、製紙用ロール、印刷用電線ロールなどが挙げられる。

【0129】上記家庭用ゴム製品としては、たとえば雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックス製品、ゴルフボールなどが挙げられる。上記土木建築用止水シートのうち建築用止水シートとしては、ルーフィングシートなどが挙げられ、また、土木用止水シートとしては、貯水池用止水シート、ゴム処理場用止水シートなどが挙げられる。

【0130】また、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、常温での架橋が可能であり、また、反応射出成形(RIM)用に好適に用いられる。水架橋ゴムの原料として好適に用いられる。さらに、熱可塑性エラストマーの製造の際に用いることができるし、熱可塑性樹脂やエンジニアリングプラスチックの改質にも用いることができる。

【0131】本発明に係る自動車用ウェザーストリップ、ホース（自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース）、防振ゴム（自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム）、ベルト（伝動ベルト、搬送用ベルト）、シール材（自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材）、発泡体（自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジおよび他の発泡体）、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロール、土木建築用止水シートおよび家庭用ゴム製品は、前述した、本発明に係る架橋可能なゴム組成物からなる。

【0132】ゴム組成物およびその架橋ゴム成形体の調製

上述したように、本発明に係る架橋可能なゴム組成物

は、未架橋のままでも用いることもできるが、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

【0133】本発明に係る架橋可能なゴム組成物から架橋物を製造するには、通常一般のゴムを加硫（架橋）するときと同様に、未架橋の配合ゴムを一度調製し、次いで、この配合ゴムを意図する形状に成形した後に架橋を行えばよい。

【0134】架橋方法としては、架橋剤（環状ポリシロキサン化合物（B））を使用して加熱する方法、または

光、 γ 線、電子線照射による方法のどちらを採用してもよい。

【0135】まず、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、たとえば次のような方法で調製される。すなわち、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー（密閉式混合機）類、好ましくは押出機により、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、および必要に応じてポリオレフィン樹脂（E）、さらにはゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などの添加剤を好ましくは80～170℃の温度で3～10分間混練した後、オープンロールのようなロール類、あるいはニーダーを使用して、環状ポリシロキサン化合物（B）、触媒（C）、および必要に応じて反応抑制剤（F）、発泡剤、発泡助剤を追加混合し、ロール温度80℃以下で1～30分間混練した後、分出することにより調製することができる。

【0136】本発明においては、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と、ゴム補強剤、無機充填剤等とは高温で混練りすることができるが、環状ポリシロキサン化合物（B）と触媒（C）とは同時に高温で混練りすると、架橋（スコッチ）してしまうことがあるため、環状ポリシロキサン化合物（B）と触媒（C）とを同時に添加する場合は、80℃以下で混練りすることが好ましい。環状ポリシロキサン化合物（B）と触媒（C）のうち、一方の成分を添加する場合は80℃を超える高温でも混練りすることができる。なお、混練りによる発熱に対して、冷却水を使用することも場合によっては好ましい。

【0137】また、インターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）および必要に応じてポリオレフィン樹脂（E）と、環状ポリシロキサン化合物（B）、ゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などとともに、老化防止剤、着色剤、分散剤、難燃剤、発泡剤などを同時に混練してもよい。ポリオレフィン樹脂（E）を用いる場合、ポリオレフィン樹脂（E）の融点以上の温度で混練することが必要である。

【0138】上記のようにして調製された、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、押出成形機、カレンダー

ール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機などを用いる種々の成形法より、意図する形状に成形され、成形と同時にまたは成型物を加硫槽内に導入し、架橋することができる。120～270℃の温度で1～30分間加熱するか、あるいは前記した方法により光、 γ 線、電子線を照射することにより架橋物が得られる。この架橋の段階は金型を用いてもよいし、また金型を用いずに架橋を実施してもよい。金型を用いない場合は成形、架橋の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては、熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

【0139】

【発明の効果】本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐スコーチ性、圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐熱性および耐摩耗性などの特性に優れた架橋ゴム成形体（発泡体も含む）を提供することができる。

【0140】本発明に係る架橋可能なゴム組成物またはその組成物から得られる架橋ゴム成形体は、上記のような効果を有するので、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース等のホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム等の防振ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト等のベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材等のシール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジ、その他ホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジ、インシュレーションパイプ等の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；建築用止水シート、土木用止水シート；雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックス製品、ゴルフボール等の家庭用品；プラスチック改質用、熱可塑性エラストマー用、水架橋ゴム用、熱可塑性樹脂改質剤、エンジニアリングプラスチック改質用などの用途に広く用いられる。

【0141】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。

【0142】なお、実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、分子量分布 (M_w/M_n) 、分岐指数は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体の組成は ^{13}C -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、135℃デカリン中

で測定した。

(4) 分子量分布 (M_w/M_n)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表わした。GPCには、カラムに東ソー(株)製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

(5) 分岐指数

長鎖分岐を有しないEPR(分子量の異なる4サンプル)について動的粘弾性試験機を用いて複素粘性率 η^* の周波数分散を測定した。

【0143】0.01rad/secと8rad/secのときの複素粘性率 η^* を求め、複素粘性率 η_{11}^* (0.01rad/sec)を縦軸に、複素粘性率 η_{11}^* (8rad/sec)を横軸にプロットし、基準ラインを作成し、そのラインの延長線上にある $\eta_{11}^* = 1 \times 10^3$ Pa·sのときの η_{110}^* を測定した。

【0144】次に、対象サンプルについても同様に、0.01rad/secと8rad/secのときの複素粘性率 η^* を求め、複素粘性率 η_{11}^* (0.01rad/sec)を縦軸に、複素粘性率 η_{11}^* (8rad/sec)を横軸にプロットする。このプロットは基準ラインよりも大きな値となり、長鎖分岐が多いほど基準ラインよりも大きく離れていく。

【0145】次に、このプロットの上を通るように基準ラインを平行移動させ、複素粘性率 $\eta_{11}^* = 1 \times 10^3$ Pa·sとの交点 η_{110}^* を測定した。上記のようにして測定した η_{110}^* および η_{11}^* の値を下式に適用し、分岐指数を算出した。

【0146】

$$\text{分岐指数} = (\log \eta_{110}^* - \log \eta_{11}^*) \times 10$$

上記測定条件は、次の通りである。

・基準サンプル：4種類のEPR

三井化学(株)製、タフマーP-0280、P-0480、P-0680、P-0880(商品名)

・動的粘弾性試験機(RDS)：Rheometric社

・サンプル：2mmシートを直径25mmの円状に打ち抜いて使用。

・温度：190℃

・歪み率：1%

・周波数依存：0.001~500rad/sec

【0147】

【製造例1】[エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の製造]攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器(攪拌回転数=250rpm)を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時へキサンを60リットル、エチレンを3.7kg、プロ

ピレンを8.0kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを480gの速度で、また、水素を50Nリットル、触媒としてVOC1₁を48ミリモル、Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}を240ミリモル、Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}を48ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0148】以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)が均一な溶液状態で得られた。

【0149】その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

【0150】上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の物性を表1に示す。

【0151】

【製造例2】[エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-2)の製造]攪拌羽根を備えた実質的容積100リットルのステンレス製重合器(攪拌回転数=250rpm)を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンと5-エチリデン-2-ノルボルネンとの四元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時へキサンを60リットル、エチレンを3.0kg、プロピレンを8.5kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを370g、5-エチリデン-2-ノルボルネンを470gの速度で、また水素を50Nリットル、触媒としてVOC1₁を90ミリモル、Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}を420ミリモル、Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}を120ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0152】以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-2)が均一な溶液状態で得られた。

【0153】その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

【0154】上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-2)の物性を表1に示す。

【0155】

【製造例3~4】製造例1において、重合条件を表1の通りに変えることにより、異なる性状のエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-3)、エチレン・プロピレン・ジシクロペ

ンタジェンランダム共重合体ゴム (A-4) を得た。得 * [0156]
られた共重合体ゴム (A-3)、(A-4) の物性を表 [表1]
1に示す。 *

表 1

共重合体 ゴム	触 媒	Al/V	Al(Et) ₃ /Cl ₄ Si	重合温度 (°C)	重合圧力 (kgf/cm ²)	触 媒 フィード (mmol/h)	ジエン フィード (g/h)	α-olefin
A-1	VOC1 ₂ -Al(Et) ₃ /Cl ₄ Si	6	5/1	40	6.5	48	VNB	プロピレン
A-2	VOC1 ₂ -Al(Et) ₃ /Cl ₄ Si	6	7/2	40	7.3	90	VNB ENB	プロピレン
A-3	VOC1 ₂ -Al(Et) ₃ /Cl ₄ Si	6	5/1	45	6.5	65	ENB	プロピレン
A-4	VOC1 ₂ -Al(Et) ₃ /Cl ₄ Si	6	7/2	45	6.3	75	DCPD	プロピレン

共重合体 ゴム	エチレン/α-olefin フィード (kg/h)	H ₂ (NL/h)	収量 (kg/h)	エチレン含量 (mol%)	[η] (dl/g)	IV (g/100g)	Mw/Mn	分岐指数
A-1	3.7/8.0	50	4.5	75	1.83	10.9	28.2	13.2
A-2	3.0/8.5	50	4.5	70	1.0	13 (VNB) 21 (ENB)	45	11.0
A-3	3.2/9.5	7	4.8	66	1.98	13	5.1	3.5
A-4	3.2/9.3	12	4.5	66	1.85	12	9.5	8.4

(註1) VNB: 5-ビニル-2-ノルボルネン, ENB: 5-エチデン-2-ノルボルネン, DCPD: ジシクロヘキセン

(註2) Et: エトキシ基

(註3) IV: ヨウ素価

[0157]

【実施例1】まず表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) 100重量部と、カーボンブラック〔商品名 旭#60G、旭カーボン(株)製〕60重量部と、軟化剤〔商品名 ダイアナプロセスオイル™ PW-380、出光興産(株)製〕20重量部とを内容積1.7リットルのバンバリーミキサー〔神戸製鋼所(株)製〕を用いて混練し、ゴムコンパウンド(1-a)を作製した。

[0158] 混練方法は、まずエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) を30秒索練し、次いで、カーボンブラック、軟化剤を入れ2分間混練した。その後、ラムを上昇させ掃除を行ない、さらに1分間混練し、約130℃で排出し、ゴムコンパウンド(1-a)を得た。この混練は充填率70%で行なった。

[0159] 次いで、このゴムコンパウンド(1-a) 180重量部に、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (B-1) 4.8重量部、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール (F-1) 0.1重量部を加えて6インチロール (前ロールの表面温度30℃、後ロールの表面温度30℃、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm) にて添加し10分間混練した後に、塩化白金酸濃度2重量%のイソプロピルアルコール溶液 (C-1) 0.075重量部を6インチロール (前ロールの表面温度30℃、後ロールの表面温度30℃、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数

15rpm) にて添加、5分間混合し、得られたゴムコンパウンド(1-b) から、160℃で10分間圧縮成形を行なって厚さ2mmのシートを成形した。

[0160] また、上記熱硬化前の架橋剤入りゴムコンパウンド(1-b) から6インチロール (前ロールの表面温度30℃、後ロールの表面温度30℃、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm) にて2mm厚のシートを成形した後、50トンプレス成形機を用いて40℃で6分間加圧し、厚み2mmの未架橋シートを調製した。この未架橋シートを200℃雰囲気下のHAV (ホットエア加硫槽) に5分間放置し、無圧で架橋シートを作製した。

[0161] 得られた架橋シートについて引張試験、耐熱老化性試験、耐傷付き性試験、圧縮永久歪み試験、硬さ試験を下記の方法に従って行なった。

(1) 引張試験

JIS K6251に従って、測定温度23℃、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の強度T₀と伸びE₀を測定した。

(2) 耐熱老化性試験

JIS K6257に従って、耐熱老化性試験を行なった。すなわち、架橋シートを150℃のオープン中に72時間入れて老化させた後、測定温度23℃、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の伸びと強度を測定し、引張強さ保持率A₀(T₀)と、伸び保持率A₀(E₀)を算出した。

(3) 耐傷付き性試験

HAV（ホットエア－加硫槽）より取り出した直後の架橋シート表面をHBの鉛筆でひっかき、その傷付き状態を肉眼で観察し、耐傷付き性の評価を4段階で行なった。

<耐傷付き性の4段階評価>

A: 表面に傷が全く付かないもの

B: 表面にわずかに傷が付くもの

C: 傷が付くもの

D: 傷が著しく激しいもの

(4) 圧縮永久歪み試験

JIS K6250に従い、作製した架橋シートを積層し、JIS K6262に準拠して圧縮永久歪み試験を行なった。この試験条件は150℃×22hrsである。

(5) 硬さ試験

JIS K6253に従って硬さH_Aを測定した。

【0162】これらの結果を表2に示す。さらに、ゴムコンパウンド(1-b)を用いてスコーチ指数および架橋トルク(M_c)を求めた。

(6) スコーチ指数

架橋度測定機【アルファテクノロジー アクイジションInc. 製、商品名RHEOMETER MDR2000】を用いて、100℃で20分後のトルクスと最低トルクス(MIN)の測定を行ない、下記の式によりスコーチ指数を算出した。

【0163】(スコーチ指数) = (20分後のトルクス) - (最低トルクス(MIN)) この結果を表2に示す。

(7) 架橋トルク(M_c)

架橋度測定機【アルファテクノロジー アクイジションInc. 製、商品名RHEOMETER MDR2000】を用いて、160℃で20分後のトルクを測定した。この測定したトルクをもって架橋トルク(M_c)とした。

【0164】この結果を表2に示す。

【0165】

【実施例2】実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の代わりに、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-2)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

【0166】結果を表2に示す。

【0167】

【実施例3】実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)100重量部の代わりに、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)30重量部と、ビニル基含有ジメチルポリシロキサン【平均重合度8000の両末端がジメチルビニルシリル基で封入されたビニル基含量が

0.11mol%]70(D-1)70重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

【0168】結果を表2に示す。

【0169】

【実施例4】まず、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)とポリエチレン(E-1)【三井化学(株)製、商品名ウルトゼックス™20200J】を重量比率[(E-1)/(A-1)]が20/100になるように、押出機のスクリュウ回転数と、計量器からのポリエチレン(E-1)供給量をコントロールすることにより2軸混練押出機によって調整し、ブレンド物(1)を得た。この押出機内の温度は180℃であった。

【0170】次いで、得られたブレンド物(1)中におけるポリエチレン(E-1)の平均分散粒子径を、電子顕微鏡【商品名H-8100(200KV)、(株)日立製作所製】を用いて、下記の要領で調製したサンプルについて測定したところ、平均分散粒子径は0.01μm以下であった。

【0171】<サンプルの調整>上記ブレンド物(1)のペレットをトリミングし、ミクロトームで0.1μm以下の薄膜板を作製し、この薄膜片をルテニウム酸で染色した。次いで、この薄膜片にカーボン蒸着して電子顕微鏡用サンプルを得た。

【0172】また、上記のようにして得られたブレンド物(1)120重量部と、カーボンブラック【旭カーボン(株)製、商品名旭#60G】40重量部、軟化剤【出光興産(株)製、ダイアナプロセスオイル™PW-380】20重量部を、容積1.7リットルのバンバリーミキサー【(株)神戸製鋼所製、BB-2形ミキサー】で混練し、ゴムコンパウンド(4-a)を作製した。

【0173】混練方法は、まずブレンド物(1)を30秒素練りし、次いで、カーボンブラック、軟化剤を入れ2分間混練した。その後、ラムを上昇させ掃除を行ない、さらに1分間混練し、約130℃で排出し、ゴムコンパウンド(4-a)を得た。この混練は充填率70%で行なった。

【0174】次に、このゴムコンパウンド(4-a)180重量部を6インチロール（前ロールの表面温度30℃、後ロールの表面温度30℃、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm）に巻き付けて、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(B-1)4.8重量部、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール(F-1)0.1重量部、塩化白金酸濃度2重量%のイソプロピルアルコール溶液(C-1)0.075重量部を添加して10分間混合し、得られたゴムコンパウンド(4-b)から、160℃で10分間圧縮成形を行なって厚さ2mmのシートを成形した。

【0175】また、上記熱硬化前の架橋剤入りゴムコン

バウンド(4-b)から6インチロール(前ロールの表面温度30℃、後ロールの表面温度30℃、前ロールの回転数18rpm、後ロールの回転数15rpm)にて2mm厚のシートを成形した後、50トンプレス成形機を用いて40℃で6分間加圧し、厚み2mmの未架橋シートを調製した、この未架橋シートを200℃雰囲気のHAV(ホットエアー加硫槽)に5分間放置し、無圧で架橋シートを作製した。

【0176】得られた架橋シートについて引張試験、耐熱老化性試験、耐傷付き性試験、圧縮永久歪み試験、硬さ試験を上記方法に従って行なった。さらに、ゴムコンバウンド(4-b)を用いて、実施例1と同様にして、スコーチ指数および架橋トルク(M_c)を求めた。

【0177】これらの結果を表2に示す。

【0178】

【実施例5】実施例4において、ポリエチレン(E-1)の代わりに、ポリプロピレン(E-2)〔(株)グランドポリマー製、商品名 F337D〕を用いた以外は、実施例4と同様に行なった。

【0179】なお、得られたブレンド物(II)中におけるポリプロピレン(E-2)の平均分散粒子径を、電子顕微鏡〔商品名 H-8100(200KV)、(株)日立製作所製〕を用いて、下記の要領で調製したサンプルについて測定したところ、平均分散粒子は0.5μm、アスペクト比は1.7であった。結果を表2に示す。

【0180】

【比較例1】実施例1において、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(B-1)の代わりに、 $C_8H_8Si-(OSi(CH_3)_2H)_2$ で表わされるオルガノハイドロジェンシロキサンを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0181】

【比較例2】実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の代わりに、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-3)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0182】

【比較例3】実施例1において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の代わりに、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンランダム共重合体ゴム(A-4)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0183】

【比較例4】実施例1において、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(B-1)と塩化白金酸濃度2重量%のイソプロピルアルコール溶液(C-1)とエチニルシクロヘキサノール(F-1)の代わりに、ジクミルパーオキサイド40%濃度品〔三井化学(株)製、三井DCP-40C〕を3.5重量部加えた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0184】

【比較例5】実施例1において、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(B-1)と塩化白金酸濃度2重量%のイソプロピルアルコール溶液(C-1)とエチニルシクロヘキサノール(F-1)の代わりに、イオウ1.5重量部、2-メルカトベンゾチアゾール〔三新化学工業(株)製、商品名 サンセラーM〕0.5重量部、テトラメチルチウラムジスルファイド〔三新化学工業(株)製、商品名 サンセラーTT〕1.0重量部、亜鉛華5重量部、ステアリン酸1重量部を加えた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0185】

【表2】

表 2

組成物 [重量部]	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
共重合体ゴム(A-1)	100		30	100	100	100			100	100
共重合体ゴム(A-2)		100								
共重合体ゴム(A-3)							100			
共重合体ゴム(A-4)								100		
ビニル基含有ジメチルシリコーン(D-1)			70							
ポリエチレン(E-1)				20						
ポリプロピレン(E-2)					20					
亜鉛華										5
ステアリン酸										1
カーボンブラック(旭#60G)	60	60	60	40	40	60	60	60	60	60
軟化剤(PW-380)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (B-1)	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8		4.8	4.8		
C ₆ H ₅ Si-(OSi(CH ₃) ₂) ₂ H (B-2)						4.3				
塩化白金酸2wt%のIPA溶液(C-1)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075		
エチニルシクロヘキサノール(F-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
ジクミルパーオキサイド									3.5	
イオウ										1.5
サンセラーM										0.5
サンセラーTT										1.0

【0186】

* * 【表3】

表 2 (続き)

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
スコッチ指数 [dN・m]	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	8.7	0.1	0.1	0.1	0.1
架橋トルク(M ₂) [dN・m]	11.9	12.5	10.2	10.5	11.5	11.2	2.1	1.2	14.2	11.8
架橋ゴム物性										
引張強さT _B [MPa]	11.3	8.4	8.8	12.5	12.3	10.8	架橋 不十分	架橋 不十分	12.8	13.5
引張伸びE _B [%]	230	210	230	270	230	260			190	240
硬さH _A	63	64	61	65	64	61			62	67
CS (150℃×2.2H) [%]	26	23	20	34	25	35			21	79
耐熱老化性 (150℃×7.2H)										
A _R (T _B) [%]	112	110	113	108	110	120	架橋 不十分	架橋 不十分	110	52
A _R (E _B) [%]	72	63	82	68	70	68			80	32
耐傷付き性	A	A	A	A	A	A	-	-	D	A

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テマコード(参考)

C08L 23/08

C08L 23/08

83/05

83/05

83/07

83/07

H01B 3/28

H01B 3/28

9/00

9/00

A

(72)発明者 有 野 恭 巨

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株
式会社内

(72)発明者 川 崎 雅 昭

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株
式会社内

Fターム(参考) 3D024 AB01 AB57
4F070 AA16 AA60 AB24 AC06 AC18
AC75 AD04 AE16 GA01 GB03
GC02
4J002 AC00W BB00Z BB05W BB15W
CP04X CP14Y DA048 DA058
DA117 DA118 DD077 EC038
EE047 EK018 EN008 EP018
EP028 ER008 EU178 EV008
EW008 EX008 EX036 EZ007
EZ018 FA08Z FD010 FD020
FD030 FD14X FD14Y FD140
FD146 FD147 FD150 FD208
FD320 GC00 GJ02 GL00
GM00 GN00 GQ00
5G305 AA02 AA04 AA14 AB15 AB24
AB28 AB36 BA26 CA01 CA08
CA26 CA47 CA51